

ВЕСЦІ НАЦЫЯНАЛЬнай АКАДЭМІі НАВУК БЕЛАРУСІ № 3 2013
СЕРЫЯ ФІЗІКА-ТЭХНІЧНЫХ НАВУК

УДК 622.56.001

А. Т. ВОЛОЧКО¹, А. А. ШЕГИДЕВИЧ¹, С. П. КОРОЛЕВ², А. М. ГАЛУШКО²

АНАЛИЗ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ СИЛУМИНОВ

¹Физико-технический институт НАН Беларуси,

²Общество с дополнительной ответственностью «Эвтектика»

(Поступила в редакцию 28.03.2013)

Особую группу алюминиевых сплавов представляют поршневые силумины. Они предназначены для получения отливок при изготовлении поршней двигателей внутреннего сгорания (ДВС), а также компрессоров. Выделение поршневых силуминов в отдельную группу связано с необходимостью обеспечения определенных свойств, необходимых для эксплуатации поршней при повышенных температурах (300°C и более). Это относится, прежде всего, к прочностным характеристикам и твердости при низком термическом коэффициенте линейного расширения. В связи с этим основным легирующим элементом поршневых сплавов является кремний, так как он позволяет в наибольшей степени снизить термический коэффициент линейного расширения алюминия. Согласно [1], увеличение содержания кремния в алюминии до 20мас.% уменьшает данную характеристику с 1 до 0,85 усл. ед., что объясняется кристаллографией составляющих сплавов системы Al–Si. Плотность алюминия при повышении температуры уменьшается, а плотность кремния, как элемента с ковалентным характером связи, после расплавления увеличивается. В твердом состоянии наблюдается обратная зависимость. Кремний кристаллизуется с увеличением объема сплава, что приводит как к уменьшению усадки сплавов системы Al–Si, так и к большей стабильности размеров отливки при изменении температуры.

Таким образом, кремний обеспечивает высокие технологические свойства и стабильность размеров при эксплуатации поршней. Прочность и твердость находятся в прямой зависимости от таких легирующих элементов, как медь, никель, магний и др. На прочностные характеристики значительно влияют особенности плавки силуминов и такие процессы, как микролегирование и термообработка отливок.

В Республике Беларусь производство поршней производится в литейном цехе ОАО «Минский моторный завод» из сплава АК12М2MgH (АЛ25).

В результате совместных работ специалистов Физико-технического института НАН Беларуси, ОАО БелНИИЛИТ и ОАО «Минский моторный завод» разработана технология получения отливок поршней с каналом масляного охлаждения и нерезистовой вставкой под верхнее поршневое кольцо, что соответствует современным мировым требованиям [2]. Однако качество поршней удовлетворяет только требованиям Евро-2, Евро-3. Аналогичная ситуация сложилась и в Российской Федерации.

Мировым лидером по производству алюминиевых поршней для ДВС являются фирмы Mahle, Federal Mogul (Германия) и др. Производимые фирмой Mahle поршни соответствуют требованиям на уровне Евро-4, Евро-5. Подобная продукция поступает на ОАО «Минский моторный завод» также из предприятий Сербии и Чехии.

Для более глубокого понимания процесса структурообразования поршневых сплавов в настоящей работе произведен анализ микроструктуры и химического состава поршней передовых европейских производителей, изучен вопрос формирования основных структур в системе Al–Si и разработан состав сплава, обеспечивающего требуемые свойства.

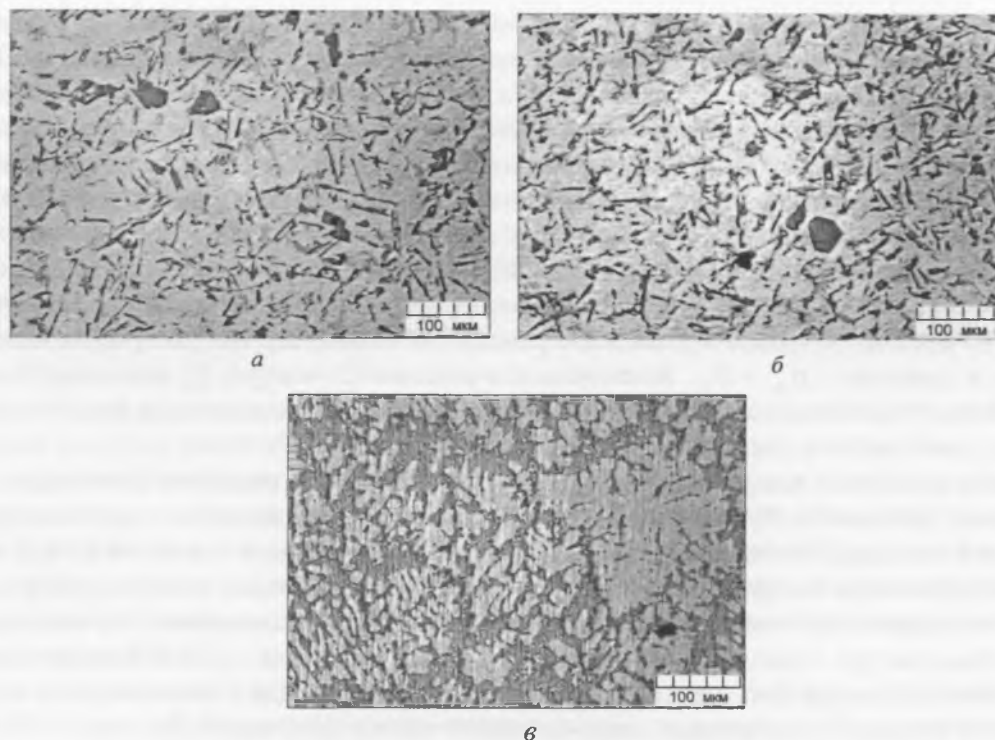


Рис. 1. Микроструктуры поршней различного производства ($\times 200$): *а* – Германия, *б* – Сербия, *в* – Беларусь

На рис. 1 показаны микроструктуры поршневых сплавов зарубежных производителей и типичная микроструктура поршня отечественного производства, а в табл. 1 приведен их химический состав.

Т а б л и ц а 1. Химический анализ поршней различного производства

Страна	Содержание элементов, мас.%										
	Si	Mg	Cu	Ni	Fe	P	V	Ca	Na	Ti	Al
Германия	12,8	1,0	1,0	0,93	0,46	0,11	0,011	0,014	0,0021	0,0022	ост.
Сербия	11,8	0,89	0,94	0,94	0,58	0,01	0,0063	0,009	0,0008	0,0044	ост.
Беларусь	11,5	0,97	2,7	0,83	0,65	0,0028	0,004	0,009	0,0031	0,09	ост.

Из представленных микроструктур видно, что структуры зарубежных сплавов имеют сходный состав и отличаются от состава структуры сплава отечественного производства. Практически все поле шлифа импортируемых поршней занято эвтектикой Al–Si с отдельными мелкими включениями первичного кремния. Кристаллы эвтектического кремния располагаются хаотично, не имея определенной направленности в пределах эвтектического зерна (колонии). Их форма напоминает структуру вермикулярного графита в чугунах.

Микроструктура сплава АК12М2МgН является типичной для эвтектических силуминов, модифицированных натрием, наряду с тонкоизмельченной эвтектикой наблюдаются четко выраженные области α_{Al} -твердого раствора. В условиях эксплуатации между зернами эвтектики и α_{Al} -твердого раствора возникают дополнительные напряжения. Это, очевидно, является причиной более низких эксплуатационных свойств поршня отечественного производства.

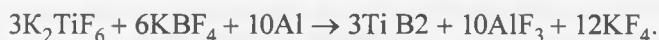
Микроструктура представленных выше образцов определяется химическим составом сплавов и видом используемых модифицирующих присадок. Как следует из табл. 1, химический состав поршней значительно отличается только по содержанию меди, которой в поршне белорусского производства примерно в два раза больше. Содержание железа как вредной примеси также выше на 0,2–0,3 мас.%.

Существенное различие заключается в использовании модифицирующих присадок. Зарубежные сплавы обработаны фосфором, ванадием и кальцием. Содержание в них натрия находится на уровне случайной примеси. В то же время для модифицирования структуры поршневого сплава на ОАО «Минский моторный завод» используется натрий. Заслуживает внимания тот факт, что независимо от содержания кремния (11,8 и 12,8 мас.%) в структурах сравниваемых сплавов выпадают отдельные включения первичного кремния. Это явление определяется особенностями структурообразования в системе Al–Si.

С целью выбора эффективной технологии модифицирования поршневых сплавов в данной работе произведен теоретический анализ системы Al–Si, имеющей эвтектический вид [3]. В ней отсутствуют промежуточные соединения, в равновесии находятся твердые растворы на основе алюминия и кремния – α_{Al} и β_{Si} . Эвтектическая реакция $L \rightarrow \alpha_{\text{Al}} + \beta_{\text{Si}}$ протекает при 577 °С и 11,0–12,5 мас.% Si. Основным технологическим приемом, обеспечивающим получение требуемой структуры и свойств сплавов, является модифицирование.

Наиболее сильными модификаторами α_{Al} -твердого раствора являются титан, бор и цирконий. Согласно работам [4, 5], при введении в расплав алюминия данных элементов образуются фазы химических соединений TiAl_3 , ZrAl_3 , TiB_2 , AlB_2 , являющиеся центрами кристаллизации α_{Al} -твердого раствора. Следует отметить, что основные исследования по данному процессу направлены на технологию ввода этих модификаторов в расплав алюминия, так как они имеют высокую температуру плавления. На практике используются два способа модифицирования: в виде соответствующих лигатур и в виде комплексных солей. Для ускорения растворения модификаторов в сплаве классическая лигатура имеет состав Al–5 мас.% Ti–1 мас.% В. С целью предупреждения образования в лигатуре относительно грубых включений диборидов и алюминидов их отливают в виде тонких прутков или лент.

Перспективным является модифицирование сплавов солями типа K_2TiF_6 , KBF_4 , K_2ZrF_6 , при вводе которых в жидкий сплав протекают следующие реакции:



Использование вышеприведенных солей обеспечивает модифицирующее и рафинирующее их действие на расплав. Более высокая эффективность солей по сравнению с лигатурами определяется тем, что при вводе в расплав образующиеся дибориды и алюминиды находятся в ультрадисперсном состоянии.

Следующей структурной составляющей силуминов, представляющей интерес для анализа, является β_{Si} -твердый раствор на основе кремния. Способам модифицирования первичного кремния и попыткам объяснения этого механизма уделялось достаточное внимание. Результаты основных теоретических и экспериментальных исследований приведены в [6–9]. С учетом этого на включения первичного кремния также оказывают влияние следующие элементы: P, S, Be, Se, Mo, Nb, Co, Ni и др. Из них наибольшее практическое применение имеют P, S.

Необходимо отметить, что все существующие гипотезы и теории в своем большинстве предполагают воздействие модифицирования только как фактора, измельчающего первичные кристаллы в результате инициирования первой фазы процесса кристаллизации: стадии зарождения кристаллической структуры. Важным фактором воздействия вводимых в сплавы присадок является их влияние на габитус растущих кристаллов. В связи с этим представляют интерес работы по модифицированию графита высокопрочного чугуна, выполненные Д. Н. Худокормовым с сотр. [10, 11]. Основой теории, развиваемой в этих работах, является изменение физических свойств графита, обладающего свойствами полупроводника, при вхождении в его кристаллическую решетку в процессе кристаллизации тысячных долей процента примеси. При легировании полупроводников донорными примесями уменьшается анизотропия электрических и тепловых свойств полупроводников в различных кристаллографических направлениях. Последнее оказы-

вает значительное влияние на скорость роста кристаллических образований и форму включений [12, 13]. Однако в приведенных работах не объясняются причины образования в процессе модифицирования кристаллов разной формы.

В настоящей статье предпринята попытка изучить особенности кристаллизации кремния в системе Al–Si. Известно [14], что для кристаллов кремния, имеющих кристаллическую решетку типа алмаза, характерна ковалентная химическая связь между атомами, реализуемая в основном по плоскостям {111}. Эти плоскости имеют «шифрованную» структуру, во многом напоминающую базисную плоскость графита в сером чугуне. При росте кристаллов из расплава даже в случае небольших переохлаждений преимущественное развитие получают эти плоскости, что приводит к образованию в структуре силуминов пластинчатых включений эвтектического кремния и крупных кристаллов β_{Si} -фазы в заэвтектических силуминах.

Поэтому одним из возможных вариантов изменения формы и размеров включений кремния в силуминах является введение в расплав примесей, атомы которых, растворяясь в растущем кристалле кремния, ослабляют ковалентную составляющую связи между ее атомами и тем самым уменьшают ориентирующее действие кристалла на соприкасающуюся с ним жидкую фазу.

Ранее для изучения влияния примесей на размер и форму включений β_{Si} -фазы в силуминах проведена оценка влияния примесных атомов Na, P и S на характер межатомного взаимодействия в кристаллической решетке кремния на основе модельных расчетов электронных энергетических спектров [15, 16].

Анализ выполненных расчетов показал, что в результате внедрения примесных атомов в кристаллическую решетку кремния происходит перераспределение электронной плотности в сторону ее повышения в ячейке примесных атомов. Это приводит к локальному ослаблению связи Si–Si вблизи примесного атома.

В зависимости от природы примеси в решетке кремния возникают виды, отличные от ковалентной связи: металлическая связь при вводе натрия и ионная связь при модифицировании серой и фосфором. Следствием этого являются большая компактность кристаллов кремния с примесью натрия и образование мелких гранных кристаллов кремния при обработке расплава другими модифицирующими присадками.

Данный вывод подтверждается измерениями параметра решетки и пикнометрической плотности кремния с вышеприведенными примесями (табл. 2).

Т а б л и ц а 2. Влияние модифицирования на кристаллическую структуру первичного кремния в сплаве Al–20 мас.% Si

Элемент	Добавка, %	Параметр решетки, нм	Пикнометрическая плотность, кг/м ³
Si (исходный)	–	0,54329	2252
Na	0,05	0,53289	2629
	0,10	0,54292	2340
	0,20	0,54296	2360
P	0,05	0,54296	2333
	0,10	0,54305	2244
	0,20	0,54310	2235
S	0,05	0,54301	2427
	0,10	0,54305	2347
	0,20	0,54306	2323

Практическое значение теоретических исследований заключается в том, что в зависимости от функционального назначения отливок появляется возможность влияния на структурообразование силуминов при помощи микродобавок, вводимых на определенных этапах формирования фазовых составляющих сплавов.

Основной структурной составляющей силуминов является эвтектика. Согласно [9], эвтектическая кристаллизация представляет собой кооперативный рост кристаллов двух фаз α_{Al} и β_{Si} ,

из которых эвтектический кремний является ведущей фазой. Его форма и размеры во многом определяют конечную структуру и, как следствие, требуемые свойства сплавов. Модифицирование силуминов натрием сопровождается значительным переохлаждением. Включения кремния измельчаются, контактная поверхность уменьшается и избыток α_{Al} -твердого раствора выделяется в самостоятельную фазу, что способствует сдвигу эвтектической концентрации кремния вправо с одновременным снижением температуры ликвидуса.

Обработка эвтектического сплава фосфором инициирует процесс кристаллизации кремния в эвтектике при сдвиге эвтектики влево. Образующаяся под линией ликвидуса ($577^{\circ}C$) область считается псевдо- или квазиэвтектикой. Очевидно, что подобное утверждение недостаточно определяет сложный процесс кристаллизации модифицированной эвтектики. Скорее всего, это саморегулирующая система с определенным составом фаз, контактирующих при кристаллизации.

Дальнейшие эксперименты проводились с целью разработки комплексного модификатора для получения требуемой структуры поршневого сплава в производственных условиях. В качестве объекта исследования использовался поставляемый на ОАО «Минский моторный завод» сплав АК12М2МгН химического состава, соответствующего ГОСТ 1593–93. Для эксперимента изготовлены образцы из исследуемого сплава, переплавленного при $780–800^{\circ}C$, и разлиты на заготовки по 200 г. Учитывая пониженное содержание кремния в исходном сплаве и необходимость получения кремния более 12,7 мас.%, в сплав для опытов вводили до 1,5 мас.% Si марки Кр1. Спектральным анализом, выполненным на приборе Pioneer s4, определяли окончательное содержание кремния в образцах в пределах 12,9–13,7 мас.%.

Заготовки плавилась в графитошамотных тиглях в электрической печи марки SNOL при $800^{\circ}C$ и подвергались модифицирующей обработке. Время выдержки металла в печи до начала модифицирования составляло 30–35 мин при периодическом перемешивании расплава.

В качестве модификаторов использовались следующие добавки: фосфор вводился в составе фосфористой меди (8–10 мас.% P) в количестве до 1 мас.%; титан вводился в составе лигатуры (Al–5 мас.% Ti) в количестве 1,5 мас.%. Необходимость использования титана заключалась в том, чтобы обеспечить в сплаве его содержание в пределах 0,05–0,10 мас.%, что соответствует требованиям ГОСТ. Для ввода бора применялась соль KBF_4 в количестве до 0,5 мас.%. Сера вводилась в виде чистого порошка, ее масса составляла 0,1 мас.%. Использовались также натрий и стронций. Для ввода натрия применялся классический универсальный флюс, а для ввода стронция – лигатура Al–10 мас.% Sr.

Все использованные модификаторы имеют определенную функцию. Титан и бор измельчают первичное зерно твердого раствора α_{Al} , соль KBF_4 дополнительно рафинирует сплав, натрий и стронций модифицируют эвтектику Al–Si сплавов, что важно для сплавов конструкционного назначения. Фосфор и сера применяются для модифицирования первичного кремния, сера также может использоваться в качестве модификатора эвтектического сплава.

Характерные микроструктуры экспериментальных образцов с различными модификаторами представлены на рис. 2. Из рисунка следует, что в немодифицированном силумине наблюдаются крупные включения первичного кремния и строго направленные пластины эвтектического кремния. Следовательно, первичный кремний инициирует зарождение и рост кремния эвтектики.

Добавки фосфора и серы способствуют появлению в структуре измельченных включений первичного кремния и волокнистых включений кремния в эвтектике. При добавках в сплав натрия и стронция отмечается появление твердого раствора α_{Al} , а затем идет кристаллизация эвтектики с плавным и непрерывным снижением температуры при эвтектической кристаллизации.

В следующей серии опытов решался вопрос определения оптимального содержания кремния, обеспечивающего получение модифицированной структуры эвтектики, характерной для поршневого сплава. Это следует из предыдущих опытов, где установлено влияние первичного кремния на формирование зерен эвтектики, также важным является формирующее влияние фосфора на структурообразование эвтектики Al–Si.

Расплав готовили на основе поршневого эвтектического силумина АК12М2МгН с добавкой лигатуры, содержащей 30 мас.% кремния и 1 мас.% фосфора.

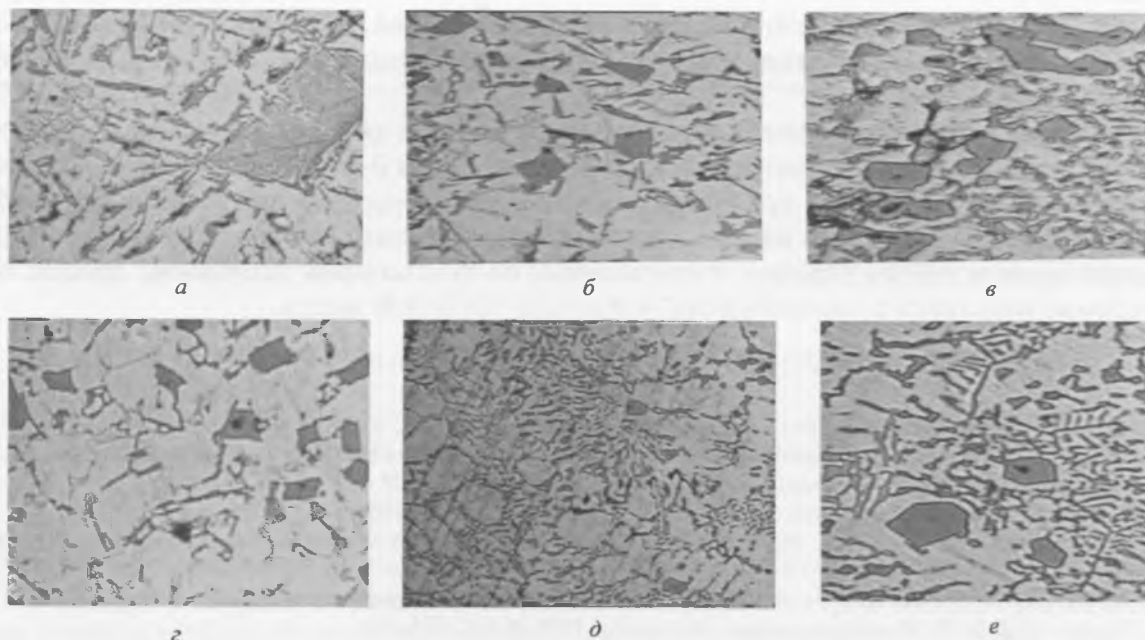


Рис. 2. Микроструктуры немодифицированного и модифицированного силуминов (13,1 мас.% Si) ($\times 100$): немодифицированный силумин (а); силумины, модифицированные фосфором (б), фосфором и бором (в), бором, фосфором и натрием (г), бором (д), фосфором, натрием и стронцием (е)

Лигатуру выплавляли в графитошамотном тигле в индукционной печи в среде защитного газа (аргона) при температуре 850–900 °С на базе Физико-технического института НАН Беларуси.

Необходимое содержание кремния и фосфора в лигатуре получали вводом порошкообразного кремния (Kp1), обернутого в алюминиевую фольгу, и мелких частиц (5–10 мм) фосфористой меди (8–10 мас.% Р), также обернутых в фольгу, для лучшей растворимости компонентов. Температура расплава перед вводом кремния и фосфора находилась в пределах 800–850 °С, длительность выдержки расплава на усвоение в нем фосфора составила 20–25 мин.

Заливка лигатуры осуществлялась в металлическую изложницу. Температура металла перед заливкой была 780–800 °С. Толщина полученных пластин находилась в пределах 5–6 мм.

Плавку сплавов с содержанием кремния 12,8, 13,1 и 13,5 мас.% также осуществляли в печи SNOL при 780–800 °С. Образцы получали литьем в медную изложницу, имеющую форму конуса. По высоте образца готовили шлифы. В зависимости от высоты расположения шлифа фиксировалась скорость охлаждения слитка, которая изменялась от сверхбыстрой скорости до скорости, соответствующей режиму затвердевания отливки поршня в кокиле.

Анализ микроструктур, представленных на рис. 3, показал, что минимальное содержание кремния, обеспечивающее однородную структуру эвтектики, характерную для поршневых сплавов, находится в пределах 13,1–13,5 мас.%.

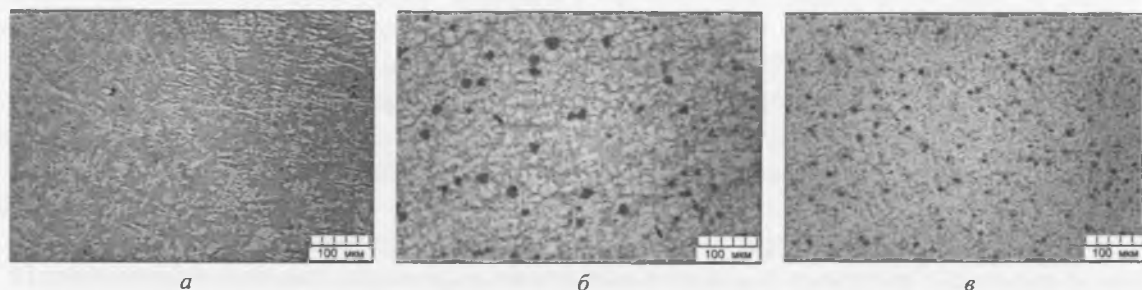


Рис. 3. Микроструктура образцов сплавов Al–Si с различным содержанием кремния: а, б, в – 12,8; 13,1; 13,5 мас.% соответственно

Таким образом, проведенные исследования по формированию необходимой структуры Al–Si поршневого сплава позволили выявить особенности ее получения в условиях неравномерной плавки и охлаждения расплава.

Установлено, что для исключения образования дендритов α -твердого раствора, измельчения кремния в эвтектике и грубых первичных кристаллов кремния β -фазы, железосодержащих фаз и других факторов содержание кремния в сплаве должно находиться на уровне $\geq 13,1$ мас.%. Последний вводится в расплав в составе специально разработанной комплексной присадки.

Промышленная партия поршней, изготовленных по предлагаемой технологии, прошла все необходимые испытания и принята на ОАО «Минский моторный завод».

Литература

1. Белов Н. А., Белов В. Д., Савченко С. В. и др. Поршневые силумины. М., 2011.
2. Волочко А. Т., Садоху М. А. Алюминий: технологии и оборудование для получения литых изделий. Мн., 2011.
3. Мондольфо Л. Ф. Структура и свойства алюминиевых сплавов. М., 1979.
4. Мальцев М. В. Модифицирование структуры металлов и сплавов. М., 1964.
5. Бондарев Б. И., Напалков В. И., Тарарышкин Р. И. Модифицирование алюминиевых деформируемых сплавов. М., 1979.
6. Строганов Т. Б., Ротенберг В. А., Гершман Г. Б. Сплавы алюминия с кремнием. М., 1977.
7. Самсонов Г. В. В сб.: Модифицирование силуминов. 1970. № 1. С. 125–130.
8. Кузнецов Г. М., Ротенберг В. А., Гершман Г. Б. В сб.: Модифицирование силуминов. 1970. № 2. С. 60–63.
9. Мазур В. И. В сб.: Закономерности формирования структуры сплавов эвтектического типа. 1982. Т. 5, № 2. С. 20–23.
10. Худокормов Д. Н. Роль примесей в процессе графитизации чугуна. Мн., 1968.
11. Худокормов Д. Н., Галушко А. М. // Изв. вузов. Чёрная металлургия. 1988. № 11. С. 119–127.
12. Фистуль В. И. Сильно легированные проводники. М., 1967.
13. Tagami Michihiro, Serita Yo. // Jap. Institute Light Metals. 1973. Vol. 23, N 1. P. 1–7.
14. Горелик С. С., Дашевский М. Я. Материаловедение полупроводников и диэлектриков. М., 1988.
15. Galushko A. M., Nemenenok B. M. // 63 World Foundry Congress. 1998. Vol. 58. P. 7.
16. Galushko A. M., Nemenenok B. M. // Aluminium. 1998. N10. P. 623–626.

A. T. VOLOCHKO, A. A. SHEGIDEVICH, S. P. KOROLEV, A. M. GALUSHKO

EVALUATION OF STRUCTURE FORMATION OF SILUMINS

Summary

A theoretical evaluation of structure formation of Al-Si alloys has been conducted. By the example of the structures of piston alloys produced by the world's famous manufacturers it has been determined that irrespective of silicon content in silumins with its hypoeutectic and eutectic content it is possible for a β_{Si} -phase to evolve in the structure of the alloy. The discovered change in the nature of impurity atoms in the silicon crystal lattice caused by the introduction of metallic salts has made it possible to develop a complex modifier.